

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-205379

(43)Date of publication of application : 08.08.1995

(51)Int.Cl. B32B 27/30
B32B 27/30
B29C 71/02
B65D 65/40
C08L 29/04
// B29K 33:00
B29L 7:00

(21)Application number : 06-023735

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.01.1994

(72)Inventor : OBA HIROYUKI
TANAKA HIDEAKI
SATO TOMOAKI
HASEGAWA TOMOHISA
HIROSE KAZUHIKO

(54) GAS BARRIER LAMINATE AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a multilayered gas barrier laminate insoluble in water and excellent in oxygen gas barrier properties even under a high humidity condition.

CONSTITUTION: A gas barrier laminate has at least such a two-layered structure that a gas barrier film (A) formed from a mixture containing polyvinyl alcohol and poly(meth)acrylic acid or partially neutralized poly(meth)acrylic acid in a wt. ratio of 95:5-10:90 and characterized by that the coefficient of oxygen transmission measured under a condition of temp. 30° C and relative humidity 80% is 1.25×10^{-3} ml (STP).cm/m².h.atm[Pa] or less is laminated to a layer (B) of a thermoplastic resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3203287⁸

[Date of registration] 22.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3203287号

(P3203287)

(45) 発行日 平成13年 8月27日 (2001. 8. 27)

(24) 登録日 平成13年 6月22日 (2001. 6. 22)

(51) Int.Cl.⁷

B 3 2 B 27/30

識別記号

1 0 2

F I

B 3 2 B 27/30

1 0 2

A

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平6-23735

(22) 出願日

平成 6 年 1 月 26 日 (1994. 1. 26)

(65) 公開番号

特開平7-205379

(43) 公開日

平成 7 年 8 月 8 日 (1995. 8. 8)

審査請求日

平成12年10月 3 日 (2000. 10. 3)

(73) 特許権者 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 11 号

(72) 発明者

大場 弘行

茨城県新治郡千代田町稲吉 4 丁目 7 番 23 号

(72) 発明者

田中 英明

茨城県新治郡玉里村大字上玉里字新林 21 番 138 号

(72) 発明者

佐藤 智明

茨城県石岡市南台 3 丁目 12 番 5 号

(74) 代理人

100093528

弁理士 西川 繁明

審査官 平井 裕彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリヤー性積層体及びその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリビニルアルコールと、ポリ (メタ) アクリル酸またはポリ (メタ) アクリル酸の部分中和物とを、重量比 95 : 5 ~ 10 : 90 の範囲内で含有する混合物から形成されたフィルムであって、温度 30℃、相対湿度 80% の条件下で測定した酸素透過係数が $1.25 \times 10^{-3} \text{ ml (STP)} \cdot \text{cm} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ {Pa} 以下のガスバリヤー性フィルム (A) が、熱可塑性樹脂から形成された層 (B) に隣接して積層された少なくとも 2 層の積層構造を有することを特徴とするガスバリヤー性積層体。

【請求項 2】 熱可塑性樹脂から形成された層 (B) が、融点またはビカッ軟化点が 180℃ 以上の熱可塑性樹脂から形成された耐熱性フィルムである請求項 1 記載のガスバリヤー性積層体。

2

【請求項 3】 融点またはビカッ軟化点が 180℃ 未満の熱可塑性樹脂で形成されたシール性層 (C) が、ガスバリヤー性フィルム (A) または耐熱性フィルム (B) に隣接して更に積層された構造を有する請求項 2 記載のガスバリヤー性積層体。

【請求項 4】 熱可塑性樹脂から形成された層 (B) の上に、ポリビニルアルコールと、ポリ (メタ) アクリル酸またはポリ (メタ) アクリル酸の部分中和物とを、重量比 95 : 5 ~ 10 : 90 の範囲内で含有する溶液を流延し、乾燥して皮膜を形成させた後、100℃ (373 K) 以上の温度で熱処理することにより、温度 30℃、相対湿度 80% の条件下で測定した酸素透過係数が $1.25 \times 10^{-3} \text{ ml (STP)} \cdot \text{cm} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ {Pa} 以下のガスバリヤー性フィルム (A) を形成させる工程を含む少なくとも 2 層の積層構造を有するガス

バリアー性積層体の製造方法。

【請求項5】 ガスバリアー性フィルム(A)の出発材料としてポリビニルアルコールとポリ(メタ)アクリル酸を使用する場合には、下記の関係式(a)及び(b)を満足する条件で皮膜を熱処理する請求項4記載のガスバリアー性積層体の製造方法。

$$(a) \quad 373 \leq T \leq 573$$

$$(b) \quad \log t \geq -0.0282 \times T + 14.14$$

〔式中、Tは、熱処理温度(K)であり、tは、熱処理時間(分)である。〕

【請求項6】 ガスバリアー性フィルム(A)の出発材料としてポリビニルアルコールとポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物を使用する場合には、下記の関係式

(a) 及び(c)を満足する条件で皮膜を熱処理する請求項4記載のガスバリアー性積層体の製造方法。

$$(a) \quad 373 \leq T \leq 573$$

$$(c) \quad \log t \geq -0.0582 \times T + 26.06$$

〔式中、Tは、熱処理温度(K)であり、tは、熱処理時間(分)である。〕

【請求項7】 熱可塑性樹脂から形成された層(B)が、融点またはビカット軟化点が180℃以上の熱可塑性樹脂から形成された耐熱性フィルムである請求項4ないし6のいずれか1項に記載のガスバリアー性積層体の製造方法。

【請求項8】 融点またはビカット軟化点が180℃未満の熱可塑性樹脂で形成されたシール性層(C)を、ガスバリアー性フィルム(A)または耐熱性フィルム

(B)に隣接して更に積層する工程を含む請求項7記載のガスバリアー性積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガスバリアー性積層体及びその製造方法に関し、更に詳しくは、ポリビニルアルコール(PVA)と、ポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物を含む混合物から形成された水に不溶で酸素ガスバリアー性に優れたフィルムをガスバリアー性層として含有する多層のガスバリアー性積層体及びその製造方法に関する。本発明のガスバリアー性積層体は、ガスバリアー性フィルムの層が塩素原子を含まず、しかも他の層により耐熱性、耐湿性、機械的強度、シール性などが付与されているため、食品包装材料などの用途に好適である。

【0002】

【従来の技術】包装材料には、一般に、内容物の品質劣化を防ぐ機能が要求されるが、特に内容物が酸化劣化しやすい食品包装材料などの分野では、優れた酸素ガスバリアー性を有することが求められる。現在、包装材料分野において、酸素ガスバリアー性に優れたフィルムとしては、例えば、PVAフィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体の部分けん化物(EVOH)フィルム、ポリ塩

化ビニリデン(PVDC)フィルムなどが汎用されている。これらの中でも、PVDCフィルムは、PVAフィルムやEVOHフィルムと違って、ガスバリアー性の湿度依存性がほとんどないという特徴を有しているが、焼却時に塩素ガスが発生するため、環境上の問題がある。

【0003】PVAフィルムは、柔軟性、非帯電性及び酸素ガスバリアー性を有しており、特に乾燥状態での酸素ガスバリアー性が一般の合成樹脂中で最も優れているという特徴を有しているが、高湿度条件下では吸湿により、この酸素ガスバリアー性が著しく低下し、しかも沸騰水に溶解するという欠点を有している。そこで、一般用PVAフィルムとしては、フィルム加工の最終段階で熱処理をして結晶性を向上させたり、二軸延伸することで結晶性や機械的強度を向上させたものが市販されており、また、多層構造のラミネートフィルムとしてガスバリアー性の湿度依存性の低減が図られている。しかしながら、従来の方法では、PVAフィルムの吸湿によるガスバリアー性の低下防止や耐水性についての改良効果は、いまだ不十分である。

【0004】ところで、米国特許第2,169,250号には、PVAとポリカルボン酸との混合水溶液からフィルムや繊維等を形成し、熱処理することにより、PVAとポリカルボン酸とを反応させて、水やほとんどの溶剤に不溶の架橋構造を導入する方法が開示されている。この文献には、具体例として、PVA水溶液中でメタクリル酸モノマーを重合させ、得られた混合物をガラス板上に流延し、乾燥させた後、140℃で5分間加熱することにより、透明な架橋フィルムを得たことが記載されている(実施例I)。しかしながら、この文献に開示されている熱処理条件では、高湿度条件下で酸素ガスバリアー性に優れたフィルムを得ることはできない。

【0005】一方、PVAとポリアクリル酸との混合物を用いて作成されたフィルムやシートが提案されているが(特開昭63-47743号、特公平2-14376号、特公平2-27941号など)、これらのフィルムやシートは、いずれも水溶性または水吸収性であり、耐水性かつガスバリアー性のフィルムではない。ポリ(メタ)アクリル酸(即ち、ポリアクリル酸またはポリメタクリル酸)またはこれらの部分中和塩は、水溶性の高分子であり、その溶液から流延法により製膜可能であるが、得られたフィルムは、乾燥条件下での酸素ガスバリアー性が良好であるものの、親水性が強いので、多量の水分を含む食品等の包装材料には適さないものである。

【0006】本発明者らは、PVAフィルムの有する優れた酸素ガスバリアー性を高湿度条件下でも発揮することができ、しかも耐水性に優れたフィルムを作成するために検討を重ねた結果、PVAとポリ(メタ)アクリル酸またはこれらの部分中和塩との特定割合の混合物から流延法等により製膜した後、特定条件での熱処理を行うことにより、これらの目的を達成できることを見だし

た(特願平5-31404号、特願平5-262958号)。しかし、このようにして得られたフィルム単体では、包装材料として要求されるシール性や機械的強度、耐湿性などが十分ではないため、更なる改良が求められていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、水に不溶性でかつ高湿度条件下でも酸素ガスバリアー性に優れたフィルムをガスバリアー性層として含有する多層のガスバリアー性積層体及びその製造方法を提供することにある。より具体的に、本発明の目的は、PVAとポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物とを含む混合物から形成された水に不溶で酸素ガスバリアー性に優れたフィルムをガスバリアー性層として含有するガスバリアー性積層体及びその製造方法を提供することにある。

【0008】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、PVAとポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物とを含む混合物から製膜され、かつ、特定条件で熱処理することにより形成された水に不溶で酸素ガスバリアー性に優れたフィルムをガスバリアー性層とし、これに隣接して熱可塑性樹脂から形成された層を設けた少なくとも2層の積層構造を有する多層の積層体が上記目的に適していることを見いだした。

【0009】熱可塑性樹脂の層として、強靱性、耐熱性、耐薬品性、耐油性、シール性などの各種性能や機能を有するフィルムを配置すれば、ガスバリアー性を有すると共に、これらの特性を備えた積層体を得ることができる。特に、前記ガスバリアー性フィルムは、シール性に欠けるため、ヒートシール性などのシール性を有する熱可塑性樹脂と積層することにより、シール性を付与することができる。包装材料として好適なものとなる。

【0010】また、これらの2層の他に、他の層を配置して3層以上の積層体とすれば、耐熱性、強靱性、耐湿性、耐水性、シール性などが更に向上し、あるいは付与された多層の積層体を得ることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、ポリビニルアルコールと、ポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物とを、重量比95:5~10:90の範囲内で含有する混合物から形成されたフィルムであって、温度30℃、相対湿度80%の条件下で測定した酸素透過係数が $1.25 \times 10^{-3} \text{ ml (STP)} \cdot \text{cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm [Pa]}$ 以下のガスバリアー性フィルム(A)が、熱可塑性樹脂から形成された層(B)に隣接して積層された少なくとも2層の積層構造を有することを特徴とするガスバリアー性積層体が提供される。

【0012】また、本発明によれば、熱可塑性樹脂から形成された層(B)の上に、ポリビニルアルコールと、ポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物とを、重量比95:5~10:90の範囲内で含有する溶液を流延し、乾燥して皮膜を形成させた後、100℃(373K)以上の温度で熱処理することにより、温度30℃、相対湿度80%の条件下で測定した酸素透過係数が $1.25 \times 10^{-3} \text{ ml (STP)} \cdot \text{cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm [Pa]}$ 以下のガスバリアー性フィルム(A)を形成させる工程を含む少なくとも2層の積層構造を有するガスバリアー性積層体の製造方法が提供される。

【0013】以下、本発明について詳述する。

ガスバリアー性フィルム

本発明では、PVAと、ポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物とを、重量比95:5~10:90の範囲内で含有する混合物から形成されたフィルムであって、温度30℃、相対湿度80%の条件下で測定した酸素透過係数が $1.25 \times 10^{-3} \text{ ml (STP)} \cdot \text{cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm [Pa]}$ 以下のガスバリアー性フィルムを積層体のガスバリアー性層として使用する。

【0014】本発明で使用するPVAは、けん化度が通常95%以上、好ましくは98%以上であり、平均重合度が通常300~2500、好ましくは300~1500のものが望ましい。本発明で使用するポリ(メタ)アクリル酸は、カルボキシル基を2個以上含有する化合物であって、具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体、あるいはこれらの2種以上の混合物などである。好適なものとして、アクリル酸またはメタクリル酸のホモポリマーや両者のコポリマーを挙げることができる。ポリ(メタ)アクリル酸の数平均分子量は、2000~250000の範囲が好ましい。

【0015】本発明で使用するポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物は、前記のごときポリ(メタ)アクリル酸のカルボキシル基をアルカリで部分的に中和する(即ち、カルボン酸塩とする)ことにより得ることができる。アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、アンモニア(アンモニア水を含む)などが挙げられる。部分中和物は、通常、ポリ(メタ)アクリル酸の水溶液にアルカリを添加することにより調製する。ポリ(メタ)アクリル酸とアルカリの量比を調節することにより、所望の中和度とすることができる。

【0016】ポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物を使用すると、ポリ(メタ)アクリル酸を用いた場合と比較して、熱処理によるフィルムの着色を顕著に低減することができ、また、中和度を選択することにより、ガスバリアー性を更に向上させることができる。中和度が20

%を越える場合には、ガスバリアー性が低下する傾向を示すため、ポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物は、中和度が20%以下であることが好ましい。この中和度は、より好ましくは1~20%、最も好ましくは3~15%である。

【0017】なお、中和度は、下記の式により求めることができる。

$$\text{中和度} = (A/B) \times 100 (\%)$$

A: 部分中和されたポリ(メタ)アクリル酸1g中の中和されたカルボキシル基の全モル数である。

B: 部分中和する前のポリ(メタ)アクリル酸1g中のカルボキシル基の全モル数である。

【0018】高けん化度のPVAと、ポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物との混合系は、相溶性に優れており、例えば、水溶液にした場合に、均一な混合溶液が得られる。これらの混合物のフィルムを作成するには、混合物の水溶液をガラス板やプラスチックフィルム等の支持体上に流延し、乾燥して皮膜を形成させる方法(溶液流延法)、あるいは混合物の高濃度の水溶液をエキストルーダーにより吐出圧力をかけながら細隙から膜状に流延し、含水フィルムを回転ドラムまたはベルト上で乾燥する方法(押出法)などがある。これらの製膜法の中でも、溶液流延法は、透明性に優れた乾燥皮膜を容易に得ることができるため、特に好ましい。

【0019】PVAとポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物との混合物は、各ポリマーを水に溶解させる方法、各ポリマーの水溶液を混合する方法、PVA水溶液中で(メタ)アクリル酸モノマーを重合させる方法、PVA水溶液中で(メタ)アクリル酸モノマーを重合させた後、アルカリで中和する方法などにより調製することができる。水以外の溶剤を用いて混合物を調製してもよい。溶液流延法を採用する場合には、ポリマー濃度は、通常、5~30重量%程度とする。水溶液または水溶液を作成する場合、所望によりアルコールなどの水以外の溶剤や柔軟剤等を適宜添加してもよい。フィルムの厚みは、使用目的に応じて適宜定めることができ、特に限定されないが、通常、0.1~500 μm 、好ましくは0.5~100 μm 、より好ましくは0.5~50 μm 程度である。

【0020】PVAとポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物との混合割合は、高湿度条件下でのガスバリアー性の観点から、重量比で95:5~10:90である。この混合割合の範囲外では、PVA単体フィルムの場合と比較して、高湿度条件下で良好なガスバリアー性を得ることができない。この混合割合は、好ましくは90:10~10:90、より好ましくは80:20~20:80である。

【0021】PVAとポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物との混合物から、耐

水性及びガスバリアー性に優れたフィルムを形成するには、混合物から溶液流延法等によって製膜した後、特定の条件で熱処理を行うことが必要である。PVA単体フィルム及び前記混合物フィルムについて、製膜後、種々の温度と時間で熱処理を行った結果、PVA単体フィルム(厚み3 μm)の場合、熱処理によって、温度30 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度80%(80%RH)での酸素透過度が100 $\text{ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm (Pa)}$ 程度となることが判明した。この酸素透過度は、酸素透過係数に換算すると、 $1.25 \times 10^{-3} \text{ ml (STP)} \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm (Pa)}$ となる。

【0022】PVAとポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物との混合物からなるフィルムを熱処理すると、PVA単体フィルムよりも優れたガスバリアー性を得ることができるが、そのための熱処理条件は、次の通りであることが判明した。ガスバリアー性フィルムの出発材料としてPVAとポリ(メタ)アクリル酸を使用する場合には、下記の関係式

(a) 及び (b) を満足する条件で皮膜を熱処理すると、30 $^{\circ}\text{C}$ 、80%RHの条件下で測定した酸素透過係数が、 $1.25 \times 10^{-3} \text{ ml (STP)} \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm (Pa)}$ 以下のガスバリアー性フィルムが得られる。

$$(a) \quad 373 \leq T \leq 573$$

$$(b) \quad \log t \geq -0.0282 \times T + 14.14$$

[式中、Tは、熱処理温度(K)であり、tは、熱処理時間(分)である。]

【0023】PVAとポリ(メタ)アクリル酸との混合物からなるフィルムであって、厚み3 μm 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、80%RHでの酸素透過度が50 $\text{ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm (Pa)}$ 以下のガスバリアー性フィルムを得るには、上記(b)式にかえて、下記の関係式

(b') を満足させる条件で熱処理すればよい。

$$(b') \quad \log t \geq -0.0278 \times T + 14.14$$

この熱処理条件(a)及び(b')により、30 $^{\circ}\text{C}$ 、80%RHの条件下で測定した酸素透過係数が、 $6.25 \times 10^{-4} \text{ ml (STP)} \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm (Pa)}$ 以下のガスバリアー性フィルムが得られる。

【0024】また、ガスバリアー性フィルムの出発材料としてPVAとポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物を使用する場合には、下記の関係式(a)及び(c)を満足する条件で皮膜を熱処理すると、30 $^{\circ}\text{C}$ 、80%RHの条件下で測定した酸素透過係数が、 $1.25 \times 10^{-3} \text{ ml (STP)} \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm (Pa)}$ 以下のガスバリアー性フィルムが得られる。

$$(a) \quad 373 \leq T \leq 573$$

$$(c) \quad \log t \geq -0.0582 \times T + 26.06$$

[式中、Tは、熱処理温度(K)であり、tは、熱処理時間(分)である。]

【0025】PVAとポリ(メタ)アクリル酸の部分中

和物との混合物からなるフィルムであって、厚み $3\mu\text{m}$ 、 30°C 、 $80\%\text{RH}$ での酸素透過度が $50\text{ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm (Pa)}$ 以下のガスバリアー性フィルムを得るには、上記 (c) 式にかえて、下記の関係式 (c') を満足させる条件で熱処理すればよい。

$$(c') \log t \geq -0.0564 \times T + 25.53$$

この熱処理条件 (a) 及び (c') により、 30°C 、 $80\%\text{RH}$ の条件下で測定した酸素透過係数が、 $6.25 \times 10^{-4} \text{ml (STP)} \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm (Pa)}$ 以下のガスバリアー性フィルムが得られる。

【0026】いずれの場合も、熱処理温度 T は、 $373\text{K (}100^\circ\text{C)} \sim 573\text{K (}300^\circ\text{C)}$ の範囲内から選択される。この範囲内においても、熱処理温度が低い場合には、所望のガスバリアー性を得るのに非常に長時間の熱処理時間を必要とし、生産性が低下する。例えば、混合物フィルムの厚み $3\mu\text{m}$ で、 30°C 、 $80\%\text{RH}$ での酸素透過度が $100\text{ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm (Pa)}$ 以下のガスバリアー性フィルムを得るには、加熱温度が 120°C の場合、 30 時間以上も加熱しなければならない。一方、熱処理温度が高くなるほど、短い熱処理時間で高度のガスバリアー性を有するフィルムを得ることができるが、熱処理温度が高すぎると、フィルムの変色や分解のおそれが生じる。好ましい熱処理温度は、 $433\text{K (}160^\circ\text{C)} \sim 503\text{K (}230^\circ\text{C)}$ 程度である。

【0027】このような熱処理を行うことによって、PVAとポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物との混合物から形成されたフィルムであって、温度 30°C 、相対湿度 80% の条件下で測定した酸素透過係数が $1.25 \times 10^{-3} \text{ml (STP)} \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm (Pa)}$ 以下のガスバリアー性フィルムを得ることができる。このガスバリアー性は、熱処理されたPVA単体フィルムと同じか、それよりも良好である。しかも、前記混合物から形成されたフィルムは、熱処理によって耐水性を獲得することができ、沸騰水に対しても不溶性となる。

【0028】ガスバリアー性積層体

本発明のガスバリアー性積層体は、前記したPVAとポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物との混合物から形成されたガスバリアー性フィルム (A) が、熱可塑性樹脂から形成された層 (B) に隣接して積層された少なくとも2層の積層構造を有するものである。熱可塑性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン6・66共重合体、ナイロン6・12共重合体などのポリアミド、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、エチレン・アクリル酸共重

合体、エチレン・アクリル酸塩共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体などのポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンサルファイドなどを挙げることができる。

【0029】ガスバリアー性フィルム (A) に、これら各種熱可塑性樹脂の層 (B) (フィルムやシートなど) を積層することにより、ガスバリアー性に優れておりと共に、耐熱性、耐薬品性、耐油性、機械的強度、シール性、耐候性、耐湿性、ガスバリアー性フィルムの保護、二次加工における機械適性の付与などの様々な性能や機能が付与されたガスバリアー性積層体を得ることができる。例えば、ポリオレフィンなどのヒートシール性を有する熱可塑性樹脂フィルムと積層すると、ガスバリアー性とヒートシール性を兼ね備えた積層体を得ることができる。また、耐熱性フィルムと積層すると、耐熱性や強靱性などが付与された積層体を得ることができる。

【0030】ガスバリアー性フィルム (A) と熱可塑性樹脂から形成された層 (B) とを積層するには、接着剤層を介しまたは介することなく、コーティング法、ドライミネート法、押出コーティング法など公知の積層法を採用することができる。コーティング法 (流延法を含む) では、PVAとポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物との混合物の溶液を、例えば、エアナイフコーター、キスロールコーター、メタリングバーコーター、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、ディップコーター、ダイコーターなどの装置、あるいは、それらを組み合わせた装置を用いて、熱可塑性樹脂の層上に、所望の厚さにコーティングし、次いで、アーチドライヤー、ストレートバードライヤー、タワードライヤー、ドラムドライヤーなどの装置、あるいは、それらを組み合わせた装置を用いて、熱風の吹付けや赤外線照射などにより水分を蒸発させて乾燥させ、皮膜を形成させる。しかる後、皮膜を熱処理する。ドライミネート法では、ガスバリアー性フィルムと熱可塑性樹脂から形成されたフィルムまたはシートとを貼り合わせる。押出コーティング法では、ガスバリアー性フィルム上に、熱可塑性樹脂を熔融押出して、層を形成する。

【0031】ただし、ガスバリアー性フィルム (A) の層は、通常、溶液流延法によって、混合物の溶液を支持体上に流延し、乾燥させて皮膜を形成させた後、高温で熱処理すること、また、該ガスバリアー性フィルム

(A) 単体では、強靱性が不十分であることなどを勘案すると、延伸PETフィルム、延伸ナイロンフィルム、延伸ポリプロピレンフィルムなどの耐熱性フィルムを支持体として使用し、その上に、溶液流延法及びその後の熱処理によって、ガスバリアー性フィルム (A) を形成することが好ましい。耐熱性フィルムの中でも、特に、PETやナイロン6などの融点またはビカット軟化点が 180°C 以上の熱可塑性樹脂から形成された耐熱性フィ

ルムは、熱処理時の寸法安定性が良好であり、ガスバリアー性フィルム (A) と耐熱性フィルムとが密着した積層体が得られるなどの点から、好ましいものである。なお、融点は、JIS K 7121により、またビカット軟化点は、JIS K 7206により測定することができる。

【0032】本発明の積層体は、ガスバリアー性フィルム (A) と熱可塑性樹脂の層 (B) との2層構造のものに限定されず、所望により更に他の層が積層されていてもよい。例えば、ガラス板、プラスチック板などが挙げられる。また、ガスバリアー性フィルム (A) を同一または異なる熱可塑性樹脂の層でサンドイッチ状に積層することにより、ガスバリアー性の湿度依存性や機械的強度、耐湿性などが改良された積層体を得ることができる。さらに、光沢、防曇性、紫外線遮断性などの機能を付与するために、各種フィルムやコーティング層などを設けてもよい。

【0033】ガスバリアー性フィルムと耐熱性フィルムとの積層体であって、耐熱性フィルムのシール性が不十分な場合、シール性を有する熱可塑性樹脂の層を更に積層して、積層体にシール性を付与することができる。一般に、包装材料のシール法としては、ヒートシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シールなどの方法がある。したがって、シール性層は、適用するシール法にそれぞれ適した熱可塑性樹脂により形成することが望ましい。

【0034】包装材料では、一般に、ヒートシール法が汎用されているが、ヒートシール可能なシール層としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸塩共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体等のポリオレフィン、ナイロン6・6共重合体、ナイロン6・12共重合体などのナイロン共重合体等から形成された層が挙げられる。

【0035】シール方法として、高周波シール法も好んで用いられているが、高周波シールが可能なシール層としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン6、ナイロン66などが挙げられる。シール性を有する熱可塑性樹脂は、目的に応じて適宜選択することができ、融点またはビカット軟化点が180℃未満の熱可塑性樹脂を使用するものでは、通常、2 kg・f以上 (15 mm幅) のシール強度を有するものが得られやすいなどの点で、好ましいものである。

【0036】ガスバリアー性フィルムと耐熱性フィルムとの積層体に、更にシール性層を積層する場合には、シール性層は、接着剤層を介しまたは介することなく、ガスバリアー性フィルムまたは耐熱性フィルムに隣接して積層する。シール性層が積層されていない側の面に、所望により更に他の層を積層してもよい。各層間の接着性

が不十分な場合には、接着剤層を設けるが、そのための接着剤としては、一般に各種フィルムのドライラミネート等に使用されているウレタン系、アクリル系、ポリエステル系などの各種接着剤を挙げることができる。本発明の各層には、所望により、酸化防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、顔料、充填剤、帯電防止剤などの各種添加剤を添加することができる。

【0037】本発明の積層体において、ガスバリアー性フィルム (A) の厚みは、前記したとおりである。熱可塑性樹脂から形成された層 (B) の厚みは、特に限定されないが、機械的強度、柔軟性、経済性などの観点から、通常、5~1000 μm 、好ましくは10~100 μm である。熱可塑性樹脂から形成された層 (B) がシール層となる場合、あるいは熱可塑性樹脂から形成された層 (B) とは別にシール層を配置する場合には、その厚みは、特に限定されないが、シール強度、柔軟性、経済性などの観点から、通常、5~1000 μm 、好ましくは10~100 μm である。

【0038】本発明の積層体の積層構造は、前記したとおりであるが、代表的なものとしては、①ガスバリアー性フィルム/熱可塑性樹脂の層、②耐熱性フィルム/ガスバリアー性フィルム/シール性層、③シール性層/耐熱性フィルム/ガスバリアー性フィルム等を挙げることができるが、これのみに限定されるものではない。本発明の積層体の製造方法は、既に述べたとおりであるが、特に好ましい態様としては、熱可塑性樹脂から形成された層 (B) の上に、PVAとポリ (メタ) アクリル酸またはポリ (メタ) アクリル酸の部分中和物を、重量比95:5~10:90の範囲内で含有する溶液を流延し、乾燥して皮膜を形成させた後、100℃ (373 K) 以上の温度で熱処理することにより、温度30℃、80% RHの条件下で測定した酸素透過係数が $1.25 \times 10^{-3} \text{ ml (STP) } \cdot \text{ cm} / \text{ m}^2 \cdot \text{ h} \cdot \text{ atm} \{ \text{Pa} \}$ 以下のガスバリアー性フィルム (A) を形成させる工程を含む少なくとも2層の積層構造を有するガスバリアー性積層体の製造方法を挙げることができる。

【0039】熱処理条件は、前記したとおりである。また、熱処理を迅速に行うために、熱可塑性樹脂から形成された層 (B) として耐熱性フィルムを用いることが好ましい。このようにして得られたガスバリアー性フィルム (A) と熱可塑性樹脂から形成された層 (B) とからなる積層体には、層 (B) にシール性がないか不十分な場合、シール性を有する層を更に積層する工程により、3層構造の積層体を製造することができる。シール性層は、接着剤層を介しまたは介することなく、ガスバリアー性フィルム (A) または層 (B) に隣接して、ドライラミネート法などにより積層する。勿論、シール性層と共に、あるいはシール性層に替えて、他の層を積層してもよい。

【0040】

【実施例】以下に、参考例、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0041】[参考例1]

この参考例1では、PVAとポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物との混合割合が、熱処理フィルムのガスバリアー性に及ぼす影響について示す。PVAとしてクラレ(株)製のポバール105(けん化度98.5%、平均重合度500)を用い、ポリアクリル酸(PAA)として和光純薬工業(株)製のポリアクリル酸25重量%水溶液(数平均分子量150000)を用いた。PAAの部分中和物は、PAA水溶液に水酸化ナトリウムを計算量添加することによって、中和度(DN)が5%、10%及び20%のPAA部分中和物(PAANa)を調製した。

【0042】PVAとPAAまたはPAANaとを表1に示す様々な混合割合になるように混合して各水溶液(濃度10重量%)を調製した。これらの水溶液を、それぞれ延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み16 μ mの延伸PETフィルム;融点264 $^{\circ}$ C)上に卓上コーター(RK Print-Coat Instr*)

*uments社製K303 PROOFER)を用い、メイヤーバーでコーティングし、次いで、ドライヤーを用いて水を蒸発させて、厚み3 μ mの乾燥皮膜を得た。この乾燥皮膜が形成された延伸PETフィルムをオープン中で200 $^{\circ}$ Cで15分間熱処理した。各熱処理フィルムについて、30 $^{\circ}$ C、80%RHの条件下で測定した酸素透過度を表1に示す。また、表1の結果を図1にグラフ化して示す。

【0043】<酸素透過度の測定法>Modern Control社製の酸素透過試験器OX-TRAN 2/20及び100TWINを用いて、延伸PETフィルム及び熱処理フィルムが形成された延伸フィルム(積層体)の酸素透過度を測定し、以下の計算式により熱処理フィルムの酸素透過度 P_{film} を算出した。

$$1/P_{\text{total}} = 1/P_{\text{film}} + 1/P_{\text{PET}}$$

P_{total} : 積層体の酸素透過度

P_{film} : 熱処理フィルムの酸素透過度

P_{PET} : 延伸PETフィルムの酸素透過度

【0044】

【表1】

組 成 (重量%)		酸素透過度(30 $^{\circ}$ C, 80%RH, 3 μ m) ml(STP)/m ² ·day·atm(Pa)			
PVA	PAANa	DN = 0%	DN = 5%	DN = 10%	DN = 20%
100	0	100	100	100	100
90	10	39	49	64	180
80	20	19	14	22	120
70	30	19	6.6	5.5	120
60	40	21	3.0	1.3	79
50	50	16	2.2	0.7	40
40	60	16	2.5	0.3	28
30	70	17	0.7	0.1	35
20	80	35	1.2	0.5	53
10	90	1350	14	4.0	64
0	100	> 5000	> 5000	> 5000	> 5000

【0045】表1の結果から、PVA:PAA(DN=0%)またはPVA:PAANa(DN=5%、10%及び20%)の混合割合が、95:5~10:90、好ましくは90:10~10:90、より好ましくは80:20~20:80の重量比の場合、30 $^{\circ}$ Cで80%RHという高湿度条件下でも優れたガスバリアー性を有するフィルムが得られる。また、PAAを部分中和(DN=5%及び10%)することによりガスバリアー性が向上するが、中和度が高くなるにしたがって(DN=20%)、ガスバリアー性が低下する傾向を示す。したがって、中和度は、20%以下が好ましい。PVA単体フィルム及びPAANa単体フィルムは、沸騰水に溶解し

たが、これらを除く熱処理フィルムは、すべて沸騰水に対して不溶であった。

【0046】[参考例2] この参考例2では、熱処理条件(熱処理温度と熱処理時間)がPVAとPAAとの混合物から形成された熱処理フィルムのガスバリアー性に対して及ぼす影響について示す。参考例1と同様にして、PVA:PAA=60:40(重量比)の組成を持つ厚み3 μ mの乾燥皮膜を延伸PETフィルム上に形成した。この乾燥皮膜が形成された延伸PETフィルムをオープン中で、熱処理温度及び熱処理時間を表2に示すように変化させて熱処理を行った。各熱処理フィルムについて、参考例1と同じ方法により、30 $^{\circ}$ C、80%R

Hでの酸素透過度を測定した。結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

熱処理条件		酸素透過度 ml (STP)/m ² ·day·atm (Pa) (30℃, 80%RH, 3μm)
温度	時間	
120℃	2時間	N.D.
	4時間	N.D.
	8時間	1010
	16時間	280
	31時間	100
140℃	1時間	1570
	2時間	430
	4時間	110
	8時間	35
	16時間	14
160℃	30分	330
	1時間	52
	2時間	22
	4時間	9
180℃	15分	270
	30分	54
	1時間	14
	2時間	6
200℃	3分	1200
	5分	260
	10分	55
	15分	21
	30分	8
230℃	3分	33
	5分	14
	10分	8

(脚注) N. D. は、支持体の延伸PETフィルムの酸素透過度と、熱処理皮膜が積層された延伸PETフィルムの酸素透過度とが接近しているため、測定不能であったことを示す。

【0048】表2のデータを各熱処理温度ごとに、熱処理時間と酸素透過度との関係について図2にグラフ化して示す。具体的には、表2のデータから、酸素透過度(P)と熱処理時間(t)との関係について、各熱処理温度毎に、常法により、log Pとlog tとの一次回帰直線を作成した。次に、各熱処理温度において、酸素透過度が0.1、1.0、5.0、10、50、100、500、及び1000ml (STP)/m²·day·atm {Pa} になる熱処理時間log tを計算し、更に、この計算結果に基づいて、熱処理温度(T)とlog tとの関係について、一次回帰直線を作成し

た。厚み3μmの熱処理PVA単体フィルムの酸素透過度は、100ml (STP)/m²·day·atm {Pa} 程度である。そこで、PVA単体フィルムよりもガスバリアー性に優れた混合物フィルムを得るには、酸素透過度が100ml (STP)/m²·day·atm {Pa} 以下となる熱処理条件で熱処理を行うことが必要である。この熱処理条件は、前記で得られた回帰分析の結果から、次式となることが分かった。

$$\log t \geq -0.0282 \times T + 14.14$$

- 10 【0049】[参考例3] この参考例3では、熱処理条件(熱処理温度と熱処理時間)がPVAとPAANaとの混合物から形成された熱処理フィルムのガスバリアー性に対して及ぼす影響について示す。参考例1と同様に、PVA:PAANa (DN=10%) = 30:70 (重量比)の組成を持つ厚み3μmの乾燥皮膜を延伸PETフィルム上に形成した。この乾燥皮膜が形成された延伸PETフィルムをオープン中で、熱処理温度及び熱処理時間を表3に示すように変化させて熱処理を行った。各熱処理フィルムについて、参考例1と同じ方法により、30℃、80%RHでの酸素透過度を測定した。結果を表3に示す。

【0050】

【表3】

熱処理条件		酸素透過度 ml (STP)/m ² ·day·atm (Pa) (30℃, 80%RH, 3μm)
温度	時間	
120℃	2時間	N.D.
	4時間	N.D.
	8時間	1000
	16時間	400
	32時間	54
140℃	1時間	430
	2時間	190
	4時間	40
	8時間	11
	16時間	3.3
160℃	30分	7.4
	1時間	3.2
	2時間	0.83
	4時間	0.44
180℃	15分	2.9
	30分	0.44
	1時間	0.38
	2時間	0.17
200℃	10分	0.4
	15分	0.1

(脚注) N. D. は、前記と同じ意味である。

【0051】表3のデータを各熱処理温度ごとに、熱処理時間と酸素透過度との関係について図3にグラフ化して示す。具体的には、表3のデータから、酸素透過度(P)と熱処理時間(t)との関係について、各熱処理温度毎に、常法により、 $\log P$ と $\log t$ との一次回帰直線を作成した。次に、各熱処理温度において、酸素透過度が0.1、1.0、5.0、10、50、100、500、及び1000ml(STP)/m²・day・atm{Pa}になる熱処理時間 $\log t$ を計算し、更に、この計算結果に基づいて、熱処理温度(T)と $\log t$ との関係について、一次回帰直線を作成した。酸素透過度が100ml(STP)/m²・day・atm{Pa}以下となる熱処理条件は、前記で得られた回帰分析の結果から、次式となることが分かった。
 $\log t \geq -0.0582 \times T + 26.06$

【0052】[実施例1～9、比較例1～2]

PVAとしてクラレ(株)製のポパール105(けん化度98.5%、平均重合度500)を用い、ポリアクリル酸(PAA)として和光純薬工業(株)製のポリアクリル酸25重量%水溶液(数平均分子量150000)を用いた。PAAを水酸化ナトリウム(NaOH)で中和度10%に部分中和したPAANa(DN=10%)を調製し、次いで、PVA:PAANa=30:70(重量比)の混合物の水溶液(濃度10重量%)を調製した。この水溶液を延伸PETフィルム(融点264℃)または延伸ナイロン6(ONy)フィルム(融点220℃)上にメイヤーを用いてコーティングし、次いで、ドライヤーを用いて水を蒸発させて、厚み3μmの乾燥皮膜を得た。次いで、乾燥皮膜が形成された延伸PETフィルム及び乾燥被膜が形成されたONyフィルムをオープン中で熱処理した。また、PVA:PAA=50:50(重量比)の混合物の水溶液を調製し、前記と同様にして、延伸PETフィルム上に乾燥皮膜を作成し、熱処理を行った。

【0053】さらに、ポリメタクリル酸(PMAA)として、日本純薬工業(株)製のポリメタクリル酸(AC-30H;数平均分子量50000)20重量%水溶液を用い、NaOHで中和度10%のPMAA部分中和物(PMAANa)を調製した。その後、PVA:PMAANa=80:20(重量比)の混合物の水溶液(濃度10重量%)を作成し、これをONyフィルム上にコーティング後、水を蒸発させて厚み3μmの乾燥皮膜を得て、熱処理を行った。

10 【0054】得られた2層構造の積層体の一部について、更に直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)フィルム(融点121℃)または無延伸ポリプロピレン(CPP)フィルム(融点165℃)を接着剤(東洋モートン社製アドコート335A、硬化剤=CAT-10)層を介してドライラミネートした。また、比較のため、前記PVAとPAANaとの混合物水溶液をガラス板上に流延して、乾燥皮膜を作成し、次いで熱処理した後、熱処理皮膜を剥して単体フィルムとしたものを作成した。各積層体の積層構成、熱処理条件、30℃、80%RHの条件下で測定した酸素透過度、ゲルボテスト後の酸素透過度、及びシール強度を表4に示す。

【0055】<シール強度>富士インパルス社製脱気シーラーV-300装置を用いて、ヒートシールを行った。シール面は、第3層(実施例1～5)または第1層(実施例6～9)または第2層(比較例2)とした。シール強度は、東洋ボールドウィン社製テンシロンRTM100を用いて、15mm幅に切り取ったフィルムの引張強度の測定を行った。引張速度は500mm/分とした。

30 <耐屈曲疲労性>ゲルボテスト後の酸素透過度>理化学工業(株)製ゲルボフレックステスターを用いて、25℃、50%RHで試料片を10回屈曲した後の酸素透過度を測定した。

【0056】

【表4】

	積層体構成			熱処理		酸素透過度(*1)		シール強度(*2)
	第1層 (μm)	第2層 (μm)	第3層 (μm)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (分)	積層 フィルム	ゲル テスト後	
実施例 1	PET (12)	PVA+PAANa (3)	LLDPE (50)	200	15	0.1	0.5	4.3
実施例 2	PET (12)	PVA+PAANa (3)	CPP (50)	200	15	0.1	0.5	3.0
実施例 3	PET (12)	PVA+PAANa (3)	LLDPE (50)	180	15	2.8	5	4.3
実施例 4	PET (12)	PVA+PAANa (3)	LLDPE (50)	160	30	7.0	10	4.3
実施例 5	PET (12)	PVA+PAA (3)	CPP (50)	200	15	13	25	3.0
実施例 6	PET (12)	PVA+PAANa (3)	—	200	15	0.1	1.5	0.4
実施例 7	PET (25)	PVA+PAANa (3)	—	200	15	0.1	0.8	1.4
実施例 8	ONy (15)	PVA+PAANa (3)	—	160	30	6.6	9.7	0.6
実施例 9	ONy (15)	PVA+PMAANa (3)	—	200	15	17	30	0.6
比較例 1	PET (12)	—	—	熱処理せず		140	140	0.7
比較例 2	—	PVA+PAANa (30)	—	200	15	0.1	破袋	0

(*1) 単位: $\text{ml (STP)} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$

(*2) 単位: $\text{kg} \cdot \text{f (15mm幅)}$

【0057】ガスバリアー性フィルムの片面または両面にPET、ONy、CPP、LLDPE等を積層した本発明の積層フィルムは、10回屈曲させるゲルボテスト後でも、高い酸素ガスバリアー性を有していた。積層フィルム、特にポリオレフィンをラミネートしたフィルム（実施例1～5）は、ヒートシール性が良好であり、包装用フィルムとして適切な性能を有していた。これに対して、ガスバリアー性フィルムの層（第2層）をヒートシールした場合は、シールができなかった。また、このガスバリアーフィルム単層（比較例2）は、脆いため、ゲルボテスト時にフィルムが破れてしまった。

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、水に不溶性でかつ高湿度条件下でも酸素ガスバリアー性に優れたフィルムをガスバリアー性層として含有するガスバリアー性積層体及

びその製造方法が提供される。本発明で使用するガスバリアー性フィルムは、PVAフィルムと同等以上の優れたガスバリアー性を有しており、ガスバリアー性の湿度依存性も小さく、耐水性も良好である。このガスバリアー性フィルムを含む積層体は、ガスバリアー性と共にシール性や強靱性などを備えており、酸素ガスによって変質しやすい物品、例えば、畜肉、ハム、ソーセージなどの肉製品、ジュース、サイダー等の飲料、輸液などの医療品等の包装材料に適している。

【図面の簡単な説明】

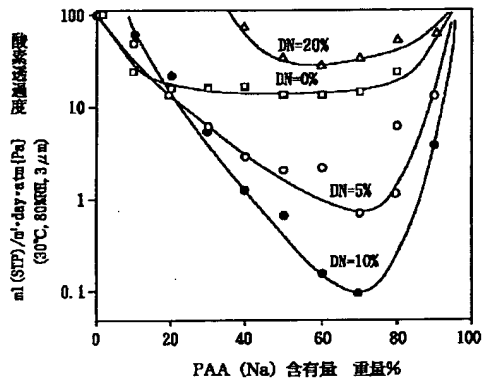
【図1】PVAとPAAまたはPAAの部分中和物（PAANa）との混合割合と中和度（DN）をそれぞれ変化させて得た熱処理フィルムについて、PAA（Na）の含有量と酸素透過度との関係を示すグラフである。

【図2】PVAとPAAとの混合物フィルムの熱処理条

件（温度と時間）と酸素透過度との関係を示すグラフである。

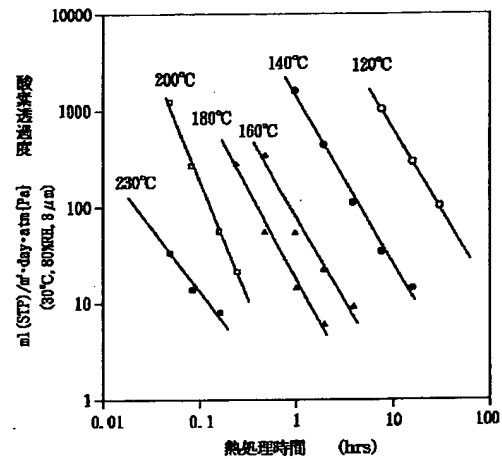
【図3】PVAとPAANaとの混合物フィルムの熱処*

【図1】

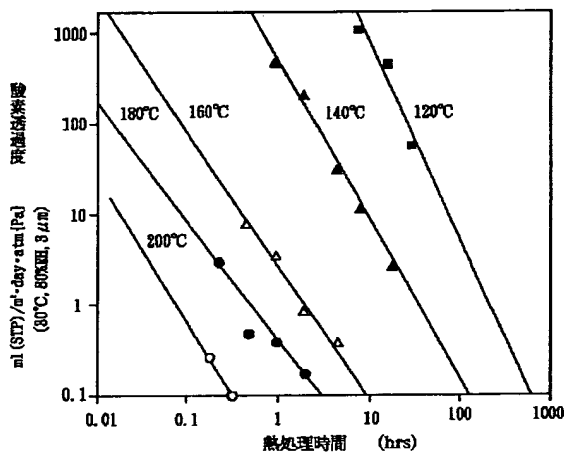


* 理条件（温度と時間）と酸素透過度との関係を示すグラフである。

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 智久
茨城県新治郡玉里村大字上玉里字新林21
番138号
(72)発明者 広瀬 和彦
千葉県我孫子市泉38-5-105

(56)参考文献 特開 平7-102083 (JP, A)
特開 平6-220221 (JP, A)
特開 平2-307749 (JP, A)
特開 平2-30581 (JP, A)
特開 昭62-82030 (JP, A)
特開 昭60-168651 (JP, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)

B32B 1/00 - 35/00

EPAT (QUESTEL)

WPI/L (QUESTEL)